

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 906**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**B32B 27/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2007 E 07732701 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2016130**

54 Título: **Película**

30 Prioridad:

**08.05.2006 EP 06252421**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.10.2016**

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)  
P.O.Box 330  
06101 Porvoo, FI**

72 Inventor/es:

**NILSEN, JORUNN;  
DAVIKNES, HANS GEORG;  
KVAMME, LARS INGE y  
HELLAND, IRENE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 585 906 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Película

5 Esta invención se refiere a una película con excelentes propiedades ópticas y mecánicas que se puede formar en capuchas estirables. En particular, la invención se refiere a una combinación particular de un polímero lineal de polietileno de baja densidad (LLDPE) y un copolímero de acrilato de etileno en forma de película de múltiples capas con una capa que comprende LLDPE y la otra capa que comprende dicho copolímero de acrilato de etileno. La película muestra una fuerza de sujeción y una elasticidad excelentes al tiempo que posee una resistencia al impacto inesperadamente alta, en particular resistencia a la perforación.

10 En todo el mundo, millones de toneladas de mercancías se envían en palés que se pueden mover fácilmente desde el vehículo de transporte a almacenes y, por ejemplo, sobre el suelo de la tienda usando carretillas elevadoras y similares. Con el fin de evitar daños a las mercancías que se transportan, y evitar que las mercancías se caigan del palé, la mercancía en el palé normalmente se envuelve con película de poliolefina.

15 Se han ideado varios métodos para envolver con película palés cargados. El uso de películas estirables para envolver mercancías sobre un palé es muy conocido pero tiene la desventaja de que los costes de las materias primas son altos y el uso de calor para contraer la película es costoso y potencialmente peligroso. Por otra parte, la película termorestirable puede no ser una opción cuando las mercancías que se envasan son sensibles al calor.

20 Los palés por lo tanto también se envuelven en películas estirables convencionales que se pueden envolver de forma manual alrededor del palé o usando una máquina. Un palé cargado normalmente se coloca en una placa giratoria que gira para permitir la aplicación fácil de la película alrededor del palé. Sin embargo este proceso es muy lento, y también supone un desperdicio de materia prima ya que, inevitablemente, partes del palé quedan cubiertas de gruesas capas de película, mientras que otras partes tienen capas más delgadas. Cuando el palé está cubierto por capas de películas gruesas, también es difícil de eliminar la película estirable en el destino final del palé.

25 Una desventaja adicional del uso de una película estirable simple es que al final de la operación de envoltura, sigue quedando un extremo suelto que se debe asegurar al palé de alguna manera. Esto se puede conseguir usando un adhesivo, pero esto añade aún más costes y tiempo al procedimiento de envoltura.

30 Así, la industria se ha aprovechado del uso de capuchas estirables para envolver palés cargados. Las capuchas estirables son películas de poliolefina tubulares estirables que se pueden estirar sobre un palé cargado. Una vez que el palé está cubierto, la capucha estirable se contrae y esta contracción es suficiente para proteger la mercancía sobre el palé de posibles daños durante el transporte y evita que las mercancías se caigan del palé.

35 Las capuchas estirables para palés ofrecen numerosas ventajas prácticas y económicas sobre los métodos descritos anteriormente. El tiempo de ciclo de la aplicación de una capucha estirable a un palé es significativamente más corto que el tiempo de ciclo para envolver un palé cargado con una película estirable. Por otra parte, no se requiere adhesivo para asegurar una capucha estirable al palé. Además, el uso de una capucha estirable reduce la pérdida de materia prima como resultado de la superposición de capas de película estirable.

40 Las capuchas estirables son conocidas en la técnica y normalmente comprenden polímeros de acetato de etilenvinilo para proporcionar elasticidad. Dichos polímeros, sin embargo, pueden no ser suficientemente elásticos para actuar como capuchas estirables, es decir, la contracción de la película es insuficiente para empaquetar de forma segura la carga del palé. Un problema importante con este tipo de polímeros es una resistencia a la perforación relativamente baja que da lugar al daño fácil de la película y de los productos que quedan recubiertos en el palé.

45 En el documento WO 2006/023566 se sugiere una composición de capucha estirable alternativa que contiene una poliolefina, un copolímero de ácido y etileno tal como etileno-ácido metacrílico y metilacrilato de etileno. Las capuchas fabricadas de estas materias supuestamente son más elásticas que las conocidas previamente. Sin embargo, las capuchas estirables del documento WO 2006/023566 emplean dos componentes polares y una poliolefina seleccionada entre una larga lista de diferentes alternativas.

50 El documento US6492010 B1 desvela una película de envoltura elástica de varias capas, para su uso, por ejemplo, en el envasado de cargas sobre palés, que comprende capas externas fabricadas de una mezcla de LLDPE catalizado por metaloceno, LLDPE, un plastómero de etileno y un copolímero de etileno y acrilato de metilo. Dicha película adicionalmente contiene adyacentes a las capas más externas una primera y segunda capas internas que comprenden una mezcla de LLDPE catalizado por metaloceno y LLDPE

55 Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad continua de nuevas soluciones para materiales de película adecuados para aplicaciones de capucha estirable con un equilibrio de propiedades alternativas. Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un material de película alternativo con excelentes propiedades mecánicas, en particular resistencia a la perforación, al tiempo que mantiene la elasticidad necesaria.

Un objeto adicional es el desarrollo de una película que pueda funcionar dentro de una ventana amplia de temperaturas, por ejemplo, a las altas temperaturas que se pueden alcanzar en un vehículo de transporte en un día caluroso, además de poderse congelar en un vehículo articulado o en un depósito congelador. Por otra parte, hay una necesidad continua de una película que se pueda usar en una variedad de máquinas de aplicación de capucha estirable.

Los presentes inventores ahora han comprobado que se puede usar una combinación particular de un polietileno lineal de baja densidad producido usando un catalizador de un solo sitio, preferentemente metaloceno (en adelante denominado mLLDPE) y un copolímero de acrilato de etileno para proporcionar una película, por ejemplo, una estructura de múltiples capas como se define a continuación, que se puede usar para formar las capuchas estirables que poseen una excelente elasticidad y resistencia a la perforación. Preferentemente, la combinación de la invención además puede proporcionar una película con una o más de las siguientes propiedades, en concreto, una excelente fuerza de sujeción y/o distancia de penetración y energía hasta rotura ventajosas en el ensayo de resistencia a la perforación. La combinación del material de película más preferentemente puede dar lugar a otras propiedades ventajosas, es decir, buenas propiedades ópticas, por ejemplo, buena transparencia, y el material de película es capaz de funcionar a altas y bajas temperaturas y se puede producir consistentemente para su aplicación con diferentes máquinas de aplicación de capucha estirable.

Por lo tanto, considerada desde un aspecto, la invención proporciona una película que comprende al menos un LLDPE producido con un solo sitio y un copolímero de acrilato de etileno. Preferentemente, la invención proporciona una película de múltiples capas que comprende tres capas, una capa interna, una capa externa y una capa central; dicha capa externa que comprende al menos un polímero de LLDPE producido con un solo sitio que tiene una densidad de  $940 \text{ kg/m}^3$  o inferior, preferentemente tiene una densidad de  $915$  a  $934 \text{ kg/m}^3$  y un  $\text{MFR}_2$  de  $0,5$  a  $10 \text{ g/10 min}$ ; y dicha capa central que está intercalada entre dicha capa externa y capa interna, que comprende un copolímero de acrilato de etileno.

Considerada desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de una película de múltiples capas como se ha descrito anteriormente que comprende coextruir

- A) una composición que comprende al menos un polímero de LLDPE producido con un catalizador de un solo sitio para formar una capa externa; y
- B) una composición que comprende un copolímero de acrilato de etileno para formar una capa central.

Considerada desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de una película como se ha descrito anteriormente en envases. Considerada desde un aspecto adicional, la invención proporciona un artículo empaquetado usando dicha película.

Considerada desde otro aspecto, la invención proporciona una capucha estirable formada a partir de dicha película.

La película de múltiples capas consiste en capas. La capa central (B) se intercala entre al menos otras dos capas, una capa externa (A) y una capa interna (C). Las dos capas presentes en la superficie de la película formada son la capa externa y la capa interna. La capa central (B) no es la más externa, es decir, la capa central no se encuentra sobre ninguna de las superficies de la película formada. Las capas externa (A) e interna (C) pueden tener composiciones diferentes aunque preferentemente estas capas deben ser idénticas. La estructura de la película es ABA, en la que cada A es una capa externa/interna idéntica y B es la capa central.

La capa externa (A), y preferentemente también la capa interna (C), cuando están presentes, comprenden al menos un polímero lineal de polietileno de baja densidad (LLDPE) producido con un catalizador de un solo sitio. En los pasajes que siguen, se describen las propiedades de la capa externa, pero dichas propiedades también se aplican igualmente a la capa interna (C) cuando esté presente.

La capa externa puede comprender al menos el 50 % en peso de polímero de LLDPE producido con un catalizador de un solo sitio, preferentemente al menos el 60 % en peso, más preferentemente al menos el 70 % en peso, especialmente al menos el 80 % en peso de LLDPE producido con un catalizador de un solo sitio. La capa externa puede comprender otros componentes de polímero, tales como otro LLDPE que tiene una densidad de  $940 \text{ kg/m}^3$  o inferior, un componente(s) de polímero no LLDPE tal como polietileno de baja densidad (LDPE), otros polímeros de polietileno con una densidad de más de  $940 \text{ kg/m}^3$ , tal como polietileno de alta densidad (HDPE) o un copolímero de acrilato de etileno, por ejemplo como se describe en detalle a continuación. Si están presentes, dichos polímeros no deberían contribuir en más del 30 % en peso de la capa externa, preferentemente el 20 % en peso o inferior.

Sin embargo, en una realización muy preferida la capa externa consiste esencialmente en polímero(s) de LLDPE (de los cuales al menos uno es un LLDPE producido con un solo sitio). Los LLDPE que no son de un solo sitio pueden formar hasta el 50 % en peso, preferentemente no más del 30 % en peso de la capa externa, preferentemente el 20 % en peso o inferior, especialmente del 5 al 15 % en peso de la capa externa.

5 Por "que consiste esencialmente en polímero(s) de LLDPE" se entiende que un polímero de LLDPE o una mezcla de polímeros de LLDPE son las únicas poliolefinas presentes en la capa. La capa, por lo tanto, está libre de otras poliolefinas tales como LDPE. La expresión "que consiste esencialmente en" sin embargo permite que la capa externa contenga aditivos de polímeros convencionales, normalmente en pequeñas cantidades, como es muy conocido en la técnica. Dichos aditivos se describen en detalle a continuación.

10 Como se usa en este documento, un polímero de LLDPE producido con un solo sitio es un copolímero de etileno que tiene una densidad de  $940 \text{ kg/m}^3$  o inferior. De aquí en adelante, los LLDPE producidos con un solo sitio se denominan mLLDPE. Estos mLLDPE se pueden preparar usando la tecnología catalítica de un solo sitio, en especial la tecnología del catalizador de metaloceno. El uso de la catálisis de un solo sitio, en particular catálisis de metaloceno, para preparar LLDPE que son multimodales o unimodales con respecto a la distribución del peso molecular promedio en peso, es conocido y está ampliamente descrito en la literatura. El mLLDPE de la invención preferentemente es unimodal, pero, naturalmente, no está limitado a ellos.

15 El mLLDPE preferido puede tener una densidad de  $905\text{-}940 \text{ kg/m}^3$ , preferentemente en el intervalo de 915 a  $934 \text{ kg/m}^3$ , tal como de  $918 \text{ a } 934 \text{ kg/m}^3$ , por ejemplo de  $920 \text{ a } 930 \text{ kg/m}^3$  (norma ISO 1183).

20 El mLLDPE se forma a partir de etileno junto con al menos un comonómero de alfa-olefina  $C_{3-12}$ , por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferentemente, el mLLDPE es un copolímero binario, es decir, el polímero contiene etileno y un comonómero, o un terpolímero, es decir el polímero contiene etileno y dos o tres comonómeros. Preferentemente, el mLLDPE comprende un copolímero de etileno y hexeno, un copolímero de etileno y octeno o un copolímero de etileno y buteno. La cantidad de comonómero presente en el mLLDPE preferentemente es del 0,5 al 12 % molar, por ejemplo, del 2 al 10 % molar, especialmente del 4 al 8 % molar. Como alternativa, los contenidos observados de comonómero presente en el mLLDPE pueden ser del 1,5 al 10 % en peso, especialmente del 2 al 8 % en peso.

25 El  $MFR_2$  (índice de fluidez de acuerdo con la norma ISO 1133 a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo una carga de 2,16 kg) de mLLDPE de uso en la capa externa debe estar preferentemente en el intervalo de 0,5 a 10, preferentemente de 0,8 a 6,0, por ejemplo, de 0,9 a 2,0 g/10 min.

30 El mLLDPE preferentemente debe tener un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 100.000-250.000, por ejemplo de 110.000-160.000 (GPC).

35 El mLLDPE puede ser unimodal o multimodal, preferentemente unimodal. Por unimodal se quiere decir que el perfil del peso molecular del polímero comprende un único pico y se produce mediante un reactor y un catalizador

Estos polímeros mLLDPE unimodales preferentemente poseen una distribución de pesos moleculares estrecha. El valor  $M_w/M_n$  preferentemente debe ser de 2 a 10, por ejemplo, de 2,2 a 4 (GPC).

40 La capa externa (A) comprende al menos un polímero mLLDPE, por ejemplo, dos polímeros de mLLDPE. En una realización muy preferida, sin embargo, la capa externa contiene una mezcla de LLDPE, un mLLDPE y otro LLDPE, por ejemplo, dos mLLDPE unimodales diferentes o dos mLLDPE multimodales diferentes. Muy preferentemente, la capa externa contiene polímeros de LLDPE tanto unimodales como multimodales. En una realización más preferida, la capa externa contiene un mLLDPE y otro LLDPE preparado usando un catalizador de Ziegler-Natta (un 45 znLLDPE). Lo más preferentemente, la capa externa contiene un mLLDPE unimodal y un znLLDPE multimodal.

Si la capa externa (A) o, como se ha indicado anteriormente, la capa interna (C), contiene un znLLDPE este puede ser unimodal o multimodal con respecto a la distribución del peso molecular promedio en peso.

50 Un LLDPE multimodal, preferentemente znLLDPE, puede tener una densidad como se ha descrito anteriormente, es decir, no superior a  $940 \text{ kg/m}^3$ , por ejemplo, de  $905\text{-}940 \text{ kg/m}^3$ , preferentemente en el intervalo de 915 a  $934 \text{ kg/m}^3$ , tal como de  $918 \text{ a } 934 \text{ kg/m}^3$ , por ejemplo de  $920 \text{ a } 930 \text{ kg/m}^3$  (norma ISO 1183).

55 El  $MFR_2$  del LLDPE multimodal, preferentemente znLLDPE, preferentemente está en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo de 0,5 a 10, preferentemente de 0,8 a 6,0, por ejemplo de 0,9 a 2,0 g/10 min. Para el znLLDPE en particular, el  $MFR_2$  más preferentemente está en el intervalo de 0,05 a 1,5 g/10 min, por ejemplo de 0,1-1,2 g/10 min.

60 El  $MFR_{21}$  para znLLDPE debe estar en el intervalo de 5 a 150, preferentemente de 10 a 100 g/10 min, por ejemplo de 15 a 60 g/10 min. El  $M_w$  de znLLDPE multimodales debe estar en el intervalo de 150.000 a 300.000, preferentemente de 200.000 a 270.000. El  $M_w/M_n$  para znLLDPE multimodales debe estar en el intervalo de 10 a 30, por ejemplo, de 15 a 25.

65 El znLLDPE se puede formar a partir de etileno junto con al menos un comonómero de alfa-olefina  $C_{3-12}$ , por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferentemente, el znLLDPE es un copolímero binario, es decir el polímero contiene etileno y un comonómero, o un terpolímero, es decir el polímero contiene etileno y dos o tres comonómeros. Preferentemente, el znLLDPE comprende un copolímero de etileno y hexeno, un copolímero de

etileno y octeno o un copolímero de etileno y buteno. La cantidad de comonómero presente en el znLLDPE preferentemente es del 0,5 al 12 % molar, por ejemplo, del 2 al 10 % molar con respecto al etileno, especialmente del 4 al 8 % molar. Como alternativa los contenidos observados de comonómero presente en el znLLDPE pueden ser del 1,5 al 10 % en peso, especialmente del 2 al 8 % en peso con respecto al etileno.

5 En general, un LLDPE multimodal (ya sea mLLDPE o znLLDPE) comprende al menos un componente de menor peso molecular (LMW) y un componente de mayor peso molecular (HMW).

10 Por lo general, un polímero de LLDPE que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en condiciones de polimerización diferentes dando como resultado pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de pesos moleculares diferentes para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de las diferentes fracciones de polímero presentes en el polímero. Así, por ejemplo, un polímero que consta de solo dos fracciones se denomina "bimodal". La forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso del polímero en función de su peso molecular, de un LLDPE multimodal mostrará dos o más máximos o al menos puede estar claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso multietapa secuencial, usando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de pesos moleculares y peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de distribución de pesos moleculares de un polímero de este tipo, las curvas individuales de estas fracciones se superponen a la curva de distribución de pesos moleculares para el producto total de polímero resultante, por lo general produciendo una curva con dos o más máximos distintos.

25 En cualquier LLDPE multimodal existe, por definición, un componente de menor peso molecular (LMW) y un componente de mayor peso molecular (HMW). El componente LMW tiene un menor peso molecular que el componente de mayor peso molecular. Preferentemente, en un polímero de LLDPE multimodal de uso en esta invención al menos uno de los componentes LMW y HMW es un copolímero de etileno. Más preferentemente, al menos el componente HMW es un copolímero de etileno. Más preferentemente, también el componente de menor peso molecular (LMW) puede ser un copolímero de etileno. Como alternativa, si uno de los componentes es un homopolímero, entonces el LMW preferentemente es el homopolímero.

35 El término "copolímero de etileno" se usa de nuevo en este contexto para abarcar polímeros que comprenden unidades repetidas derivadas de etileno y al menos otro monómero de alfa-olefina C<sub>3-12</sub>. Los copolímeros preferidos son binarios y comprenden un único comonómero o son terpolímeros y comprenden dos o tres comonómeros. En cualquier componente copolimérico de HMW, al menos el 0,25 % molar, preferentemente al menos el 0,5 % molar, por ejemplo al menos el 1 % molar, tal como hasta el 10 % molar de unidades de repetición proceden del comonómero. El etileno forma la mayoría del componente HMW.

40 En contraste, el término "homopolímero de etileno", como se usa en este documento, pretende abarcar polímeros que consisten esencialmente en unidades de repetición derivadas de etileno. Los homopolímeros, por ejemplo, pueden comprender al menos el 99,8 %, preferentemente al menos el 99,9 %, en peso de unidades de repetición derivadas de etileno. Las siguientes propiedades se aplican a znLLDPE multimodales (y, si están presentes, también a mLLDPE multimodales) a menos que se indique lo contrario.

45 El componente de menor peso molecular preferentemente tiene un MFR<sub>2</sub> de al menos 50, preferentemente al menos 100 g/10 min, preferentemente de 110 a 3000 g/10 min, por ejemplo de 110 a 500 g/10 min, especialmente de 150 a 400 g/10 min. El peso molecular del componente de bajo peso molecular debería oscilar preferentemente entre 20.000 y 50.000, por ejemplo entre 25.000 y 40.000.

50 La densidad del componente de menor peso molecular puede oscilar entre 930 y 980 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo entre 945 y 975 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente entre 950 y 975 kg/m<sup>3</sup>, especialmente entre 960 y 975 kg/m<sup>3</sup>.

55 El componente de menor peso molecular preferentemente debe formar del 30 al 70 % en peso, por ejemplo del 40 al 60 % en peso del LLDPE multimodal con el componente de mayor peso molecular que forma del 70 al 30 % en peso, por ejemplo del 40 al 60 % en peso.

El componente de mayor peso molecular debe tener un MFR<sub>2</sub> inferior y una densidad más baja que el componente de menor peso molecular.

60 El componente de mayor peso molecular debe tener un MFR<sub>2</sub> inferior a 1 g/10 min, preferentemente inferior a 0,5 g/10 min, especialmente inferior a 0,2 g/10 min, y una densidad inferior a 915 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo, inferior a 910 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente inferior a 905 kg/m<sup>3</sup>. El Mw del componente de mayor peso molecular puede oscilar de 100.000 a 1.000.000, preferentemente de 250.000 a 500.000.

65 Como alternativa, el LLDPE multimodal puede comprender otros componentes poliméricos, por ejemplo hasta el 10 % en peso de un prepolímero de polietileno muy conocido (que se puede obtener de una etapa de

prepolimerización como es muy conocido en la técnica). En el caso de un prepolímero de este tipo, el componente prepolimérico está comprendido en uno de los componentes de LMW y HMW, preferentemente el componente de LMW, como se ha definido anteriormente.

5 El LLDPE unimodal se prepara preferentemente usando una polimerización en una sola etapa, preferentemente una polimerización en suspensión en tanque de suspensión o reactor de bucle de una manera muy conocida en la técnica. Preferentemente, el mLLDPE unimodal se produce en un reactor de bucle. Para los principios generales a continuación se hace referencia a la polimerización del componente de bajo peso molecular en un proceso de varias etapas con la excepción de las condiciones del proceso (por ejemplo, la alimentación de hidrógeno y de comonomero se ajustan para proporcionar las propiedades del polímero final).

10 Los polímeros de LLDPE multimodales, por ejemplo, se pueden preparar por polimerización en dos o más etapas o con el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes en una polimerización en una etapa. También es posible emplear un catalizador multi-sitio o de sitio dual. Es importante asegurarse de que los componentes de mayor y menor peso molecular se mezclen íntimamente antes de la extrusión. Esto se consigue de forma más ventajosa mediante el uso de un proceso de múltiples etapas o de sitio dual.

15 Preferentemente, el LLDPE multimodal se produce en una polimerización en dos etapas usando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de metalloceno o un catalizador de Ziegler-Natta. Por lo tanto, se podrían emplear dos reactores de suspensión o dos reactores de fase gaseosa. Sin embargo, preferentemente, el LLDPE multimodal se prepara mediante una polimerización en suspensión en un reactor de bucle seguido por una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

20 Un sistema de reactor de fase gaseosa-reactor de bucle es comercializado por Borealis como sistema reactor BORSTAR. Así preferentemente se forma cualquier LLDPE multimodal de uso en la capa externa en un proceso de dos etapas que comprende una primera polimerización de bucle en suspensión seguido por polimerización en fase gaseosa.

25 Las condiciones usadas en un proceso de este tipo son muy conocidas. Para reactores de suspensión, la temperatura de reacción generalmente estará en el intervalo de 60 a 110 °C (por ejemplo, 85-110 °C), la presión del reactor generalmente estará en el intervalo de 500 a 8000 kPa (por ejemplo, de 5000 a 6500 kPa), y el tiempo de residencia generalmente estará en el intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo, de 0,5 a 2 horas). El diluyente usado generalmente será un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100 °C. En dichos reactores, la polimerización se puede llevar a cabo, si se desea, en condiciones supercríticas. La polimerización en suspensión también se puede llevar a cabo en masa en donde el medio de reacción se forma a partir del monómero que se polimeriza.

30 Para reactores en fase gaseosa, la temperatura de reacción usada generalmente estará en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, 70-110 °C), la presión del reactor generalmente estará en el intervalo de 1000 a 2500 kPa, y el tiempo de residencia generalmente será de 1 a 8 horas. El gas usado habitualmente será un gas no reactivo tal como nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de ebullición tales como propano junto con monómero (por ejemplo etileno).

35 Preferentemente, la fracción de polímero de menor peso molecular se produce en un reactor de bucle de funcionamiento continuo en el que el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización, como se ha indicado anteriormente, y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente normalmente es un hidrocarburo alifático inerte, preferentemente isobutano o propano.

40 El componente de mayor peso molecular se puede formar entonces en un reactor de fase gaseosa usando el mismo catalizador.

45 Cuando el componente de mayor peso molecular se prepara en segundo lugar en una polimerización de múltiples etapas no es posible medir directamente sus propiedades. Sin embargo, el experto en la materia es capaz de determinar la densidad, el MFR<sub>2</sub>, etc. del componente de mayor peso molecular usando las ecuaciones de Kim McAuley. De este modo, se pueden averiguar tanto la densidad como el MFR<sub>2</sub> usando K. K. McAuley y J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, Junio 1991, Vol. 37, n.º 6, páginas 825-835.

50 La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, en la que se conoce la densidad final y la densidad después del primer reactor.

55 El MFR<sub>2</sub> se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley, en la que se calcula el MFR<sub>2</sub> final y el MFR<sub>2</sub> después del primer reactor. El uso de estas ecuaciones para calcular las propiedades del polímero en polímeros multimodales es algo habitual.

60

65

El LLDPE multimodal se puede preparar usando catálisis convencional de un solo sitio o de Ziegler-Natta, como se conoce en la técnica. El catalizador de Ziegler Natta y de un solo sitio usado para preparar el componente deseado no es crítico. Por lo tanto se usa cualquier catalizador, incluyendo un catalizador de Ziegler Natta y catalizador de un solo sitio (incluyendo metalocenos y no metalocenos muy conocidos).

En el caso de mLLDPE, preferentemente se usa la catálisis de metaloceno. La preparación del catalizador de metaloceno se puede llevar a cabo según o análogamente a los métodos conocidos de la bibliografía y está dentro de las habilidades de un experto en la materia. Así, para la preparación véase por ejemplo, el documento EP-A-129 368, WO -A-9856831, WO -A-0034341, EP-A-260 130, WO -A-9728170, WO -A-9846616, WO -A-9849208, WO -A-9912981, WO -A-9919335, WO -A-9856831, WO -A-00/34341, EP-A-423 101 y EP-A-537 130. El documento WO 2005/002744 describe un catalizador preferible y el proceso para preparar el componente mLLDPE.

En el caso de znLLDPE, la composición de polímero de polietileno se fabrica usando catálisis de Ziegler-Natta. Los catalizadores de Ziegler-Natta preferidos comprenden un componente de metal de transición y un activador. El componente de metal de transición comprende un metal del Grupo 4 o 5 del Sistema Periódico (IUPAC) como metal activo. Además, puede contener otros metales o elementos, como elementos de los Grupos 2, 13 y 17. Preferentemente, el componente de metal de transición es un sólido. Más preferentemente, se ha soportado sobre un material de soporte, tal como un soporte de óxido inorgánico o haluro de magnesio. Ejemplos de dichos catalizadores se proporcionan, entre otros, en los documentos WO 95/35323, WO 01/55230, EP 810235 y WO 99/51646. Los catalizadores desvelados en el documento WO 95/35323 son especialmente útiles, ya que son muy adecuados en la producción tanto de un polietileno que tiene un alto peso molecular como de un polietileno que tiene un bajo peso molecular. Por lo tanto, el componente de metal de transición comprende con especial preferencia un haluro de titanio, un compuesto de alquil alcoxi magnesio y un dihaluro de alquil aluminio soportado sobre un soporte de óxido inorgánico.

En una realización, es un catalizador de tipo Ziegler Natta, en el que los componentes activos se dispersan y se solidifican dentro de un soporte a base de Mg mediante el método de emulsión/solidificación adaptado al catalizador de PE, por ejemplo, como se desvela en el documento WO 03106510 de Borealis, por ejemplo, de acuerdo con los principios dados en sus reivindicaciones.

En otra realización preferible, el catalizador es un catalizador sobre un soporte no de sílice, es decir, los componentes activos no están soportados en un soporte externo de sílice. Preferentemente, el material de soporte del catalizador es un material de soporte a base de Mg. Ejemplos de dichos catalizadores de Ziegler-Natta preferidos se describen en el documento EP 0 810 235. También se pueden preparar polímeros multimodales (por ejemplo, bimodales) mediante mezcla mecánica del polímero de una manera conocida.

En una realización muy preferible de la invención, la composición de polietileno se produce usando un catalizador de ZN desvelado en el documento EP 688.794.

Se pueden usar cocatalizadores, soportes/portadores, donadores de electrones convencionales, etc. Muchos LLDPE multimodales o bimodales están disponibles en el mercado.

En una realización muy preferida, la capa externa contiene un LLDPE fabricado con un solo sitio unimodal y un LLDPE preparado con Ziegler-Natta multimodal.

Cuando se emplea una mezcla de LLDPE, en particular, cuando se emplea una mezcla de LLDPE unimodal y multimodal, estos pueden estar presentes en una relación de 1:99 a 99:1 en peso, por ejemplo de 5 a 95 a 95 a 5. Preferentemente, el componente unimodal está en exceso, por ejemplo al menos 70:30, preferentemente al menos 80:20, especialmente al menos 85:15 de componentes unimodales a multimodales.

La capa externa (A) también puede contener aditivos convencionales tales como antioxidantes, estabilizadores UV, eliminadores de ácidos, agentes nucleantes, agentes antibloqueo, agentes de deslizamiento, etc., así como agentes de procesamiento de polímeros (PPA).

Las películas de múltiples capas preferidas de la invención también comprenden una capa interna (C). Cualquier capa interna de la película de múltiples capas preferentemente puede contener de forma independiente los componentes definidos anteriormente para la capa externa (A). Por lo tanto, se prefiere especialmente si la capa interna (C) comprende un mLLDPE, más preferentemente una mezcla de un LLDPE unimodal y un LLDPE multimodal, más especialmente una mezcla de un mLLDPE unimodal y un znLLDPE multimodal.

Preferentemente, las capas externa e interna son idénticas.

Los componentes del polímero(s) de LLDPE de la capa externa (A) y, opcionalmente, la capa interna (C), cuando están presentes, pueden ser LLDPE(s) unimodales y multimodales adecuados disponibles en el mercado. Los ejemplos preferidos de LLDPE unimodales incluyen Borecene™ FM5226, Borecene™ FM5270 y Borecene™ FM5220. Un LLDPE multimodal preferido es Borstar™ FB4230.

- La capa central (B) de la película contiene al menos un polímero de copolímero de acrilato de etileno. Por lo tanto, un polímero de este tipo se forma a partir de un monómero de etileno y un monómero de acrilato (y otros comonómeros adicionales, si así se desea). Preferentemente, la capa central contiene un polímero de acrilato de alquil etileno (por ejemplo, un polímero de acrilato de alquil C<sub>1-10</sub> etileno). Los polímeros de acrilato de alquil etileno preferidos son acrilato de metil etileno (EMA), acrilato de etil etileno (EEA) y acrilato de butil etileno (EBA), especialmente EBA. El contenido de acrilato del copolímero de acrilato de etileno puede estar en el intervalo del 1 al 40 % en peso, preferentemente del 2 al 30 % en peso, más preferentemente del 3 al 20 %, especialmente del 5 al 15 % en peso. Los copolímeros de acrilato de etileno son muy conocidos y se pueden producir preferentemente en una polimerización a alta presión usando peróxidos orgánicos de un modo muy conocido en la técnica.
- Se ha comprobado que existe una relación entre el contenido de acrilato, la elasticidad y la fuerza de sujeción. A medida que aumenta el contenido de acrilato, aumenta la elasticidad, pero disminuye la fuerza de sujeción.
- También se ha comprobado que el módulo secante disminuye al aumentar el contenido de acrilato y la energía de perforación en general aumenta con el aumento del contenido de acrilato. Dependiendo del uso final deseado del material y qué propiedad se considere de importancia particular para una película particular, es posible por tanto adaptar las propiedades de la película mediante la manipulación del contenido de acrilato del copolímero de acrilato de etileno en la capa central.
- El copolímero de acrilato de etileno preferentemente forma al menos el 50 % en peso de la capa central, preferentemente al menos el 60 % en peso, más preferentemente al menos el 70 % en peso, especialmente al menos el 80 % en peso de la capa central. La capa central puede comprender otros componentes de polímeros tales como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) o un polímero de LLDPE, por ejemplo, como se ha descrito anteriormente. Si están presentes, dichos polímeros no deberían contribuir más del 30 % en peso de la capa externa, preferentemente el 20 % en peso o inferior a la capa central.
- En una realización muy preferida, la capa central consiste esencialmente en el copolímero(s) de acrilato de etileno. Más preferentemente, la capa central consiste esencialmente en EBA. Por lo tanto es muy preferible una película que tenga 3 capas, una capa externa que consiste esencialmente en mLLDPE unimodal y znLLDPE multimodal, una capa central que consiste esencialmente en un polímero de acrilato de etileno (especialmente EBA) y una capa interna que consiste esencialmente en mLLDPE unimodal y znLLDPE multimodal.
- Una vez más, el uso de la expresión "consiste esencialmente en" se pretende que excluya la presencia de otros componentes de poliolefina, pero permita la presencia de aditivos de polímeros convencionales. Pueden estar presentes aditivos convencionales tales como antioxidantes, estabilizadores UV, eliminadores de ácidos, agentes de nucleación, agentes antibloqueo, etc., así como agentes de procesamiento de polímeros (PPA).
- La densidad del copolímero de acrilato de etileno puede estar en el intervalo de 905-940 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente en el intervalo de 915 a 934 kg/m<sup>3</sup>, tal como de 918 a 930 kg/m<sup>3</sup>.
- El MFR<sub>2</sub> (índice de fluidez de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg) de copolímeros de acrilato de etileno de uso en la capa central debe estar preferentemente en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo de 0,05 a 10, preferentemente de 0,1 a 5,0, por ejemplo de 0,2 a 4,0 g/10 min.
- Las temperaturas de ablandamiento Vicat del copolímero de acrilato de etileno pueden estar en el intervalo de 70 a 100 °C. El punto de fusión (DSC) del copolímero de acrilato de etileno puede estar en el intervalo de 80 a 120 °C.
- Un aspecto preferido de la invención es una película de tres capas en la que las capas externa (A) e interna (C) consisten esencialmente en mLLDPE unimodal y znLLDPE multimodal y la capa central (B) consiste esencialmente en un copolímero de acrilato de etileno.
- Los polímeros de LLDPE, ya sean mLLDPE o znLLDPE, unimodales o multimodales, de uso en esta invención están disponibles en el mercado en Borealis y otros proveedores.
- Las películas y las capuchas estirables de la invención preferentemente están libres de copolímeros de etileno y ácido (EAA).
- Las películas de la invención pueden tener un espesor de 10 a 250 μm, preferentemente de 20 a 200 μm, preferentemente de 30 a 175 μm. Las capas externa, interna y central pueden ser todas del mismo espesor o, como alternativa, la capa central puede ser más gruesa que las capas externa e interna. Una película conveniente comprende capas externa/interna cada una que forma del 5 al 35 %, preferentemente del 10 al 35 %, por ejemplo del 15 al 25 % del espesor de la película, con la capa central que forma el espesor restante, por ejemplo del 30 al 70 %, preferentemente del 50 al 70 %. Por lo tanto, la capa central puede tener un espesor de 15 a 200 μm, preferentemente de 15 a 160 μm, preferentemente de 30 a 140 μm.

En general, el contenido de acrilato de las películas de la invención puede estar en el intervalo del 3 al 15 % en peso, preferentemente del 4 al 10 % en peso.

5 Para la formación de la película usando una mezcla polimérica es importante que los diferentes componentes poliméricos se mezclen íntimamente antes de la extrusión y soplado de la película puesto que de lo contrario existe un riesgo de que aparezcan homogeneidades, por ejemplo geles, en la película. Por lo tanto, se prefiere especialmente la mezcla a fondo de los componentes, por ejemplo usando un extrusor de doble tornillo, preferentemente un extrusor de contra-rotación antes de la extrusión y soplado de la película. También se puede obtener una homogeneidad suficiente seleccionando el diseño del tornillo para la extrusora de película de tal manera que esté diseñado para una buena mezcla y homogeneización.

10 Las películas de la invención se pueden preparar mediante cualquier procedimiento de extrusión de película convencional conocido en la técnica, incluyendo, por ejemplo, extrusión de película colada y de película soplada. La película preferentemente es una película soplada, especialmente una preparada por coextrusión de película soplada de una forma muy conocida en la técnica.

15 La película de la invención normalmente se produce por extrusión a través de una matriz anular, soplando en una película tubular formando una burbuja que se aplasta entre rodillos de presión después de su solidificación. Esta película se puede ranurar, cortar o convertir (por ejemplo, pliegues laterales) como se desee. En este sentido se pueden usar técnicas de producción de película convencionales. Normalmente, las mezclas de capa de mezcla/externa/interna y central se coextruye a una temperatura en el intervalo de 160 °C a 240 °C y se enfría por soplado de un gas (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50 °C hasta proporcionar una altura de línea de congelación de 1 o 2 a 8 veces el diámetro de la matriz. La relación de soplado generalmente debe estar en el intervalo de 1,5 a 4, por ejemplo, de 2 a 4, preferentemente de 2,5 a 3,5.

20 Las capuchas estirables son películas tubulares como se obtienen del soplado de la película que se pre-sellan y se perforan en línea durante la producción de la película o fuera de línea, o más normalmente se sellan y se cortan durante el funcionamiento de la máquina de embalaje para adaptarse a las dimensiones específicas del palé. La película tubular, además, se estira para abrir suficientemente el tubo y se saca y simultáneamente se estira verticalmente hacia abajo sobre el palé cargado de manera que el final de la película cubre completamente la carga y parcialmente el palé inferior como es muy conocido en la técnica. Por consiguiente, el término "capucha estirable" es muy conocido para una persona experta y la aplicación de dichas películas, por ejemplo, en el embalaje de palés, es una práctica muy conocida en el campo de las aplicaciones de envasado de película.

25 Las películas/capuchas estirables de la invención presentan una notable combinación de elasticidad, fuerza de sujeción y propiedades de perforación, como se describe a continuación. Las pruebas requeridas para medir los parámetros siguientes se describen en la sección de métodos de determinación de la aplicación.

30 Como se ha mencionado anteriormente, las películas de la invención muestran unas propiedades de perforación notables. Las películas de la invención presentan una alta resistencia a la perforación. La resistencia a la perforación puede ser de al menos 120 N, preferentemente de al menos 160 N, más preferentemente de al menos 200 N. El límite superior puede ser de 500 N (norma ASTM D5748). Las películas de la invención presentan una alta deformación a la perforación. La deformación a la perforación puede ser de al menos 50 mm, preferentemente de al menos 75 mm, más preferentemente de al menos 80 mm, especialmente de al menos 110 mm, más especialmente de al menos 120 mm, más especialmente de al menos 130 mm (norma ASTM 5748). El límite superior de la deformación a la perforación puede ser de 300 mm.

35 Las películas de la invención presentan una alta energía de perforación. La energía de perforación puede ser de al menos 5 J, preferentemente de al menos 8 J, más preferentemente de al menos 10 J, especialmente de 12 J, más especialmente de al menos 15 J (norma ASTM D 5748). El límite superior de la energía de perforación puede ser de 40 J.

40 Las propiedades de elasticidad de las películas de la invención también son importantes y sorprendentemente buenas. La elasticidad (medida de acuerdo con el ensayo en la sección de ejemplos) puede ser de al menos 10 N, preferentemente de al menos 12 N, especialmente de al menos 14 N. El límite superior puede ser, por ejemplo, de 20 N.

45 Las resistencias al desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina pueden ser de al menos 8 N, preferentemente de al menos 9 N.

50 Las propiedades del módulo secante al 1 % (norma ASTM D882) en dirección transversal deben ser de al menos 70 MPa, el límite superior preferentemente está por debajo de 250 MPa, más preferentemente por debajo de 170 MPa, dependiendo de la aplicación final deseada. Más preferentemente, dicho módulo de tracción se encuentra entre 80 y 140 MPa.

Las películas pueden tener una fuerza de sujeción elevada (medida de acuerdo con el ensayo en la sección de ejemplos) de al menos 6 N, preferentemente de al menos 7 N, más preferentemente de al menos 8 N, más preferentemente de al menos 8,5 N. El límite superior preferible puede ser de 10 N.

5 Las películas también pueden tener una ventana de sellado amplia, por ejemplo, superior a 10 °C, preferentemente superior a 15 °C, especialmente superior a 25 °C, cuando se mide de acuerdo con el método descrito en "Métodos de determinación".

10 El coeficiente de fricción de las películas de la invención puede ser inferior a 1 en la parte externa, preferentemente inferior a 0,75. En la parte interna de la película, el CdF puede ser inferior a 0,5, preferentemente inferior a 0,4.

15 Las películas de la invención también pueden tener muy buenas propiedades ópticas, expresadas, por ejemplo, por el valor de la turbidez. Los valores de turbidez son ventajosamente bajos, preferentemente inferiores a 30, más preferentemente inferiores a 25. Las películas de la invención pueden ser adecuadas para aplicaciones en las que se desean buenas propiedades ópticas, tales como transparencia.

20 Se apreciará que algunas propiedades de la película dependen del espesor/método de preparación de la película. En la realización más amplia, las propiedades anteriores de la película se pueden medir en cualquier película de la invención preparada de cualquier modo y que tenga cualquier espesor. Preferentemente, las propiedades de la película se miden en películas de un espesor de 10 a 250 µm, preferentemente de 20 a 200 µm, preferentemente de 30 a 175 µm.

25 Aún más preferentemente, las propiedades de la película se miden en películas de tres capas que comprenden las capas externa (A), interna (C) y central (B) especialmente películas que comprenden las capas externas/interna cada una que forma del 10 al 35 %, por ejemplo del 15 al 25 % del espesor de la película, con la capa central que forma el espesor restante, por ejemplo del 30 al 70 %, preferentemente del 50 al 70 %.

30 Cuando las películas de la invención son películas de 3 capas, entonces, en una realización más preferida, una película soplada de 3 capas de la invención que tiene un espesor de 120 µm fabricada de acuerdo con el método descrito en "Método de preparación de muestras de película" tendrá las propiedades de película mencionadas anteriormente, como se describe en el ejemplo 3 usando una relación de soplado de 3 y una distribución de capas de 20/60/20. Por lo tanto, una película de 3 capas de la invención, que puede tener cualquier espesor y se puede preparar por cualquier método, tendrá las propiedades de película mencionadas anteriormente cuando se prepara como una película de 120 µm de acuerdo con el método descrito anteriormente.

35 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la combinación de polímeros usados para fabricar las películas de la invención da lugar a un equilibrio ideal de propiedades. El copolímero de acrilato contribuye a la elasticidad necesaria, mientras que el mLLDPE unimodal contribuye a las excelentes propiedades ópticas y de fuerza de sujeción. El znLLDPE multimodal puede ayudar a la baja fricción superficial y a la capacidad de procesamiento.

40 Según la invención, no hay presente ninguna capa de barrera adicional.

45 Las películas de la invención tienen una amplia variedad de aplicaciones pero son de particular interés en la formación de capuchas estirables.

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos y Figuras no limitantes.

50 La Fig. 1 muestra la relación entre el contenido de acrilato de butilo, la fuerza de sujeción y la elasticidad para varias películas de la invención.

La Fig. 2 muestra la relación entre el contenido de acrilato de butilo, la fuerza de sujeción, el módulo secante, la energía de perforación y la elasticidad para varias películas de la invención.

#### Métodos de determinación

55 Los siguientes métodos se usaron para medir las propiedades que se definen en general anteriormente y en los ejemplos siguientes. El material y las muestras de película usados para las mediciones y definiciones se prepararon como se describe en el método particular o en las tablas.

60 La densidad de los materiales se mide de acuerdo con la norma ISO 1183: 1987 (E), método D, con isopropanol-agua como líquido de gradiente. La velocidad de enfriamiento de las placas cuando se cristalizan las muestras fue 15 °C/min. El tiempo de acondicionamiento fue de 16 horas.

65 El módulo de tracción (módulo secante, 0,05-1,05 %) se mide de acuerdo con la norma ASTM D 882-A sobre películas de 30 µm. La velocidad del ensayo es de 5 mm/min. La temperatura de ensayo es de 23 °C. La anchura de la película era de 25 mm.

## ES 2 585 906 T3

El MFR<sub>2/21</sub> se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190 °C bajo cargas de 2,16 y 21,6 kg, respectivamente.

El brillo se mide de acuerdo con la norma ASTM D 2457.

- 5 La turbidez se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1003 usando una muestra de película soplada preparada como en el "Método de preparación de muestras de película".

10 La deformación por tracción hasta rotura y la resistencia a la tracción se miden de acuerdo con la norma ISO 527-3. La velocidad del ensayo es de 500 mm/min. La temperatura de ensayo es de 23 °C. La anchura de la película fue de 25 mm.

El esfuerzo de tracción en el límite elástico se mide de acuerdo con la norma ISO 527-3. La temperatura de ensayo es de 23 °C. La anchura de la película fue de 25 mm.

- 15 La resistencia al impacto se determina con la caída de un dardo (g/50 %). La caída del dardo se mide usando la norma ISO 7765-1, método "A". Un dardo con una cabeza semiesférica de 38 mm de diámetro se deja caer desde una altura de 0,66 m sobre una película sujeta sobre un orificio. Si la muestra falla, el peso del dardo se reduce y si no falla se aumenta el peso. Se analizan al menos 20 muestras. Se calcula el peso que produce una tasa de fallo del 50 % de las muestras.

20 Resistencia a la perforación (determinado en la perforación de la bola (energía/J) a +23 °C. El método se realiza de acuerdo con la norma ASTM D 5748. Las propiedades de perforación (resistencia, energía hasta rotura, distancia de penetración) se determinan por la resistencia de la película a la penetración de una sonda (19 mm de diámetro) a una velocidad dada (250 mm/min).

25 Resistencia al desgarro (determinada como desgarro Elmendorf (N))

30 La resistencia al desgarro se mide usando el método ISO 6383/2. La fuerza requerida para propagar el desgarro a través de una muestra de película se mide usando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila por gravedad describiendo un arco, desgarrando la muestra a partir de una hendidura precortada. La muestra se fija por un lado mediante el péndulo y en el otro lado mediante una abrazadera estacionaria. La resistencia al desgarro es la fuerza necesaria para desgarrar la muestra.

35 Los pesos moleculares y la distribución del peso molecular, Mn, Mw y MWD, se midieron por cromatografía de exclusión molecular (GPC) de acuerdo con el método siguiente:

40 El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución del peso molecular (MWD = Mw/Mn en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se miden mediante un método basado en la norma ISO 16014-4: 2003. Un instrumento Waters 150CV plus, equipado con detector del índice de refracción y un viscosímetro en línea se usó con 3 x columnas HT6E Styragel de Waters (estireno-divinilbenceno) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 500 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2: 2003) con 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 1,0 kg/mol a 12.000 kg/mol. Se usaron las constantes de Mark Houwink para el poliestireno y el polietileno (K:  $9,54 \times 10^{-5}$  dl/g y a: 0,725 para PS, y K:  $3,92 \times 10^{-4}$  dl/g y a: 0,725 para PE). Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5-3,5 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas a 140 °C y durante 1 hora más a 160 °C con agitación ocasional antes de la toma de muestras en el instrumento de GPC.

50 Método de relajación: Este método fue desarrollado para esta aplicación de capuchón estirable para describir y medir la elasticidad y la fuerza de sujeción, es decir, la fuerza residual de la película. El instrumento usado era un instrumento de tracción comercial, 5 kN, proveedor UH, Inglaterra.

55 Las muestras se prepararon como se describe a continuación en las tablas. Las muestras se cortaron en la dirección transversal con unas dimensiones de 100 mm de ancho y de 25 mm de profundidad. Las etapas del método:

- 1- La película se estiró hasta un 50 % con una velocidad de 1000 mm/min
- 2- Después de esperar durante 10 s, se registró (se midió) la fuerza, F1, de la muestra
- 3- La muestra se dejó relajar al 30 % con una velocidad de 50 mm/min, momento en el que después se registró la fuerza, F2, de la muestra
- 4- Después de esperar durante 60 s, se registró la fuerza, F3, de la muestra

La elasticidad es un resultado del cálculo de la diferencia de F2-F1 (= elasticidad de la película, N).

65

La fuerza de sujeción de la muestra es el valor de la fuerza, F3, N.

Las propiedades térmicas se midieron de acuerdo con la norma ISO 11357-1 en un Perkin Elmer DSC-7. Se calienta de -10 °C a 200 °C a 10 °C/min. Se mantiene durante 10 minutos a 200 °C. Se enfría de 200 °C a -10 °C por minuto.

5

El coeficiente de fricción se mide de acuerdo con la norma ISO 8295.

Ventana de sellado – Por ventana de sellado se entiende el intervalo de temperatura al cual se puede conseguir el sellado con éxito de las películas de la invención al artículo a sellar. Se prepara una muestra de película como se describe más adelante en "Método de preparación de muestras de película" con un espesor de 120 µm y se estira a diferentes temperaturas hasta el punto de tensión de tracción en el límite elástico (como se describe más arriba). Un sellado con éxito es aquel que todavía no está dañado en el punto de tensión de tracción en el límite elástico. La ventana de sellado es el intervalo de temperatura en el que el sello se mantiene sin daño bajo dicha tensión de tracción en el límite elástico.

10

15

El aspecto de la película se evaluó visualmente.

Ejemplo 1: Preparación de LLDPE bimodal usando catalizador de Ziegler-Natta

20

Ejemplo 1a (Preparación del catalizador)

Preparación del complejo:

25

Se añadió 87 kg de tolueno al reactor. A continuación, también se añadió 45,5 kg de Bomag A en heptano al reactor. A continuación, se introdujo 161 kg de 2-etil-1-hexanol al 99,8 % en el reactor a un caudal de 24-40 kg/h. La relación molar entre el BOMAG-A y el 2-etil-1-hexanol era de 1:1,83.

Preparación del componente catalizador sólido:

30

275 kg de sílice (ES747JR de Crossfield, que tiene un tamaño medio de partículas de 20 µm) activados a 600 °C en nitrógeno se cargaron en un reactor de preparación del catalizador. A continuación, al reactor se añadió 411 kg de EADC al 20 % (2,0 mmol/g de sílice) diluida en 555 litros de pentano a temperatura ambiente durante una hora. A continuación, se aumentó la temperatura a 35 °C mientras se agitaba la sílice tratada durante una hora. La sílice se secó a 50 °C durante 8,5 horas. A continuación 655 kg del complejo preparado como se ha descrito anteriormente (2 mmol de Mg/g de sílice) a 23 °C durante diez minutos. Se añadieron 86 kg de pentano al reactor a 22 °C durante diez minutos. La suspensión se agitó durante 8 horas a 50 °C. Finalmente, se añadieron 52 kg de TiCl<sub>4</sub> durante 0,5 horas a 45 °C. La suspensión se agitó a 40 °C durante cinco horas. A continuación el catalizador se seca mediante purga con nitrógeno.

35

40

Ejemplo 1b: Proceso de polimerización

El ZN LLDPE usado en los ejemplos se produjo en una reacción de múltiples etapas en una planta piloto que comprende una etapa de prepolimerización en suspensión en un reactor de bucle de 50 dm<sup>3</sup> a 80 °C en una presión de 6500 kPa usando el catalizador de polimerización preparado según el Ejemplo 1a y el cocatalizador trietilaluminio. La relación molar de aluminio del cocatalizador a titanio del catalizador fue de 20. Se introdujo etileno en una relación de (200 g de C<sub>2</sub>)/(1 g/catalizador). Se usó propano como diluyente y se introdujo hidrógeno en cantidad para ajustar el MFR<sub>2</sub> del prepolímero a aproximadamente 10 g/10 min. La suspensión obtenida se transfirió a un reactor de bucle de 500 dm<sup>3</sup>, operado a 85 °C de temperatura y 6000 kPa de presión, se introdujo de forma continua propano diluyente, etileno, hidrógeno y comonomero 1-buteno a unos caudales tales que el etileno contenido en la mezcla de reacción era del 6,4 % molar, la relación molar de hidrógeno a etileno era de 150 mol/kmol y la relación molar de 1-buteno a etileno era de 730 mol/kmol. La alimentación continua del catalizador prepolimerizado se ajustó en cantidades tales que se produjo polímero de etileno a una velocidad de 28 kg/h. El polímero tenía un MFR<sub>2</sub> de 100 g/10 min y una densidad de 946 kg/m<sup>3</sup>.

45

50

55

El polímero se retira del reactor de bucle usando patas de sedimentación, y la suspensión de polímero se introdujo en un recipiente de destilación súbita que funciona a 300 kPa de presión y 20 °C de temperatura.

Desde el tanque de destilación súbita el polímero se introdujo en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, que se hizo funcionar a 80 °C de temperatura y 2000 kPa de presión. En el reactor de fase gaseosa se introdujeron etileno adicional, hidrógeno y 1-buteno, así como corrientes de nitrógeno para mantener las conexiones y la tubería abiertas. En consecuencia, la concentración de etileno en el gas del reactor era del 20 % molar, la relación molar de hidrógeno a etileno era de 4 mol/kmol y la relación molar de 1-buteno a etileno era de 580 mol/kmol. El polímero se extrajo del reactor a una velocidad de 67 kg/h. Después de recoger el polímero se mezcla con aditivos convencionales (estabilizador y adyuvante de procesamiento de polímeros) y se extruyó en gránulos en una extrusora JSW CIM90P de doble husillo en contra-rotación. El znLLDPE multimodal resultante tenía un MFR<sub>2</sub> de 0,4

60

65

g/10 min y una densidad de 923 kg/m<sup>3</sup>. La división entre el polímero producido en el reactor de bucle y el polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue de 45/55.

Ejemplo 2. Preparación de LLDPE unimodal usando catalizador de metaloceno

Preparación del catalizador

Complejo: El complejo catalizador usado en el ejemplo de polimerización era un bis(n-butilciclopentadienil)dibencilo de hafnio, (n-BuCp)<sub>2</sub>Hf(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>, soportado en sílice y preparado de acuerdo con el "Ejemplo 2 de preparación del catalizador" del documento WO 2005/002744. El complejo de partida, dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio, se preparó como se describe en "Ejemplo 1 de preparación del catalizador" de dicho documento WO 2005/002744.

Sistema de catalizador activado: Se preparó una solución de complejo de 0,80 ml de tolueno, 38,2 mg de (n-BuCp)<sub>2</sub>Hf(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> y 2,80 ml de metilalumoxano al 30 % en peso en tolueno (MAO, suministrado por Albemarle). El tiempo de precontacto fue de 60 minutos. La solución del complejo resultante se añadió lentamente sobre 2,0 g de sílice activada (soporte de sílice comercial, XPO2485A, con un tamaño medio de partículas de 20 µm, proveedor: Grace). El tiempo de contacto fue de 2 h a 24 °C. El catalizador se secó bajo purga de nitrógeno durante 3 h a 50 °C. El catalizador obtenido tenía 200 mol/mol de Al/Hf y un contenido de Hf del 0,40 % en peso.

El mLLDPE usado en los siguientes ejemplos de película se produjo como sigue: Se produjeron resinas de etileno hexeno usando catalizador de bis(n-butilciclopentadienil) dibencilo de hafnio en un reactor de bucle en suspensión en las siguientes condiciones:

Presión: 4200 kPa  
 Cantidad de C2: 4 % en peso  
 C6/C2: 0,35  
 Temperatura: 86 °C

Tiempo de residencia: 40 a 60 minutos

Después de recoger el polímero se mezcla con aditivos convencionales (estabilizador y adyuvante de procesamiento de polímeros) y se extruye en gránulos en una extrusora JSW CIM90P de doble husillo en contra-rotación. El polímero mLLDPE unimodal obtenido tenía una densidad de 922 kg/m<sup>3</sup> y un MFR<sub>2</sub> de 1,3 g/10 min.

En el ejemplo de película n.º 4 en la Tabla 2 a continuación se usó el mLLDPE del ejemplo 2 junto con un agente de deslizamiento disponible en el mercado, que se añadió en una cantidad de 800 ppm, y un agente anti-bloque disponible en el mercado, que se añadió en una cantidad de 2000 ppm, de la composición polimérica final. Esta composición de mLLDPE del ejemplo 2 se denomina Ejemplo 2\*.

Ejemplo 3: Se prepararon grados de acrilato de butil etileno en un proceso de polimerización de etileno en autoclave a escala comercial de alta presión (HP) junto con comonomero de acrilato de butilo de manera convencional usando peróxido orgánico como iniciador. Las condiciones del proceso se ajustaron de una manera conocida para obtener los siguientes copolímeros de acrilato de butil etileno (EBA) usados en los siguientes ejemplos de película (los EBA son materiales conocidos disponibles en el mercado):

Tabla 1

Grado	Densidad	MFR <sub>2</sub>	% de acrilato de butilo	Punto de ablandamiento Vicat, °C	Punto de fusión DSC, °C
C	923	0,45	8	83	101
D	923	0,25	8	84	102
E	925	0,4	13	76	97

El ejemplo de referencia era un material de película disponible en el mercado usado convencionalmente para aplicaciones de capuchón estirable, es decir, la paletización de bolsas de plástico.

Método de preparación de muestras de película:

Las muestras de película de la invención y del ejemplo de referencia descritas a continuación en la tabla 2 se coextruyeron en una línea de coextrusión Windmüller & Hölscher de 3 capas con una matriz de 200 mm de diámetro, con una relación de soplado (RDS) como se muestra en la Tabla 2, una altura de la línea de congelación de 600 mm, una separación de la matriz de 1,2 mm, y un ajuste de la temperatura de la extrusora de 210 °C para formar una película de 120 µm.

En la Tabla 3 se presentan los datos de la película.

Tabla 2

Película n.º	Coextrusión y composiciones ABC				Espesor total
	A/capa externa	B/capa media	C/capa interna	Distribución de capas	
1a	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % D	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	(20/60/20) RDS = 3	120 µm
1b	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % D	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	(20/60/20) RDS = 3,5	120 µm
2a	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % E	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	(20/60/20) RDS = 3	120 µm
2b	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % E	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	(20/60/20) RDS = 3,5	120 µm
3	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % E	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	(15/70/15) RDS = 3,5	120 µm
4	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % C	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	(20/60/20) RDS = 3,5	120 µm

RDS: Relación de soplado

Tabla 3

Propiedades de la película	Película 1a	Película 1b	Película 2b	Película 3	Película 4	Ej. Ref.
Espesor de la película/promedio, µm	120	120	120	120	120	120
Rigidez de la película/TD-módulo secante al 1 %, MPa	120	125	110	97	130	106
Fuerza de sujeción, N	8,8	8,4	8,4	7,9	9,6	8,4
Elasticidad Delta F, N	16,8	14,9	14,2	12,8	15,0	13
Resistencia a la perforación, N	182	198	180	205	235	95
distancia de penetración = Deformación, mm	120	125	135	142	145	60
Energía hasta rotura, J	13,2	14,9	14,5	18,8	20,0	4,9
MD-Resistencia al desgarro, N	14,4	9,5	12,5	9,7	11,0	12,7
Fricción dinámica (COF)	0,52	0,5	0,43	0,49		0,24
Aspecto de la capucha estirable	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente	transparente

5 La película del Ejemplo de referencia se forma a partir de un polímero de etileno y acetato de vinilo disponible en el mercado.

10 A partir de los resultados mostrados en la Tabla 3, se puede observar que las películas de la presente invención tienen unas propiedades superiores de resistencia a la perforación, distancia de penetración y energía hasta rotura en comparación con la película a ensayo conocida en la técnica.

Ejemplo 4

15 Se prepararon otras muestras de película como se describe a continuación en la tabla 4 usando las condiciones expuestas anteriormente, es decir, se coextruyeron películas en una línea de coextrusión Windmüller & Hölscher de 3 capas con una matriz de 200 mm de diámetro, a una relación de soplado (RDS) de 3, una altura de la línea de congelación de 600 mm, una separación de la matriz de 1,2 mm, y un ajuste de la temperatura de la extrusora de 210 °C para formar películas de diferentes grosores.

20

Tabla 4

Película n.º	A/capa externa	B/capa media	C/capa interna	Distribución de capas	Espesor total
5a	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % C	90 % del Ej. 2* + 10 % del Ej. 1	(20/60/20)	120 µm
5b	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % C	90 % del Ej. 2* + 10 % del Ej. 1	(20/60/20)	100 µm

Película n.º	A/capa externa	B/capa media	C/capa interna	Distribución de capas	de	Espesor total
5c	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % C	90 % del Ej. 2* + 10 % del Ej. 1	(20/60/20)		80 µm
5d	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % C	90 % del Ej. 2* + 10 % del Ej. 1	(20/60/20)		70 µm
6a	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % C	Como capa A	(20/60/20)		70 µm
6b	90 % del Ej. 2 + 10 % del Ej. 1	100 % C	Como capa A	(20/60/20)		50 µm

Las películas se compararon con una película disponible en el mercado de 85 µm (10/80/10) (Ej. Ref. 2).

Tabla 5

Propiedades de la película	Película 5a	Película 5b	Película 5c	Película 5d	Película 6a	Película 6b	Ej. Ref. 2
Espesor de la película/media, µm	124	102	82	72	67	50	85
Rigidez de la película/TD-módulo secante al 1 %, MPa	135	140	135	140	140	150	62
Fuerza de sujeción, N	9,6	8,1	6,6	5,9	5,2	3,9	4,4
Elasticidad Delta F, N	18,8	15,6	12,3	11	9,8	7,2	5,7
Distancia de penetración = Deformación, mm	145	135	125	140	120	125	150
Energía hasta rotura, J	21	15	11	11,8	9	7,2	9,7
MD-Resistencia al desgarro, N	10,8	8,8	6,6	6,1	5,5	2,9	8,8
Fricción dinámica externa (CdF)	0,49	0,48	0,5	0,48			0,39
Fricción dinámica interna (CdF)	0,33	0,39	0,4	0,44			0,38
Turbidez	23	21	19	19	22	22	30

5 A partir de los resultados mostrados en la Tabla 5, se puede observar que las películas de la presente invención tienen unas propiedades superiores de rigidez de película y de fuerza de sujeción sobre la película a ensayo conocida en la técnica. Las películas de la presente invención en todos los espesores analizados muestran una rigidez superior de la película. Solo cuando las películas de la presente invención tienen un espesor del 60 % de la película conocida analizada la película conocida demuestra una fuerza de sujeción superior.

10 La película 5c es la que tiene un espesor más próximo al Ej. Ref. 2. La película 5c muestra los valores superiores de rigidez de película, fuerza de sujeción, elasticidad y energía hasta rotura, así como una resistencia al desgarro y un CdF comparables al Ej. Ref. 2.

15

## REIVINDICACIONES

1. Una película de múltiples capas que consta de tres capas, una capa externa (A), una capa central (B) y una capa interna (C);  
5 comprendiendo dicha capa externa (A) al menos un polímero de LLDPE producido con un solo sitio que tiene una densidad de 940 kg/m<sup>3</sup> o inferior, que preferentemente tiene una densidad de 915 a 934 kg/m<sup>3</sup> y un MFR<sub>2</sub> de 0,5 a 10 g/10 min (índice de fluidez de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg), y dicha capa central (B), que se intercala entre dicha capa externa (A) y dicha capa interna (C), que comprende un copolímero de acrilato de etileno.
- 10 2. Una película de múltiples capas según la reivindicación 1 que consta de tres capas, una capa externa (A), una capa central (B) y una capa interna (C); comprendiendo dicha capa externa (A) y dicha capa interna (C) independientemente al menos un polímero de mLLDPE; y dicha capa central (B), que se intercala entre dicha capa externa (A) y dicha capa interna (C), que comprende un copolímero de acrilato de etileno.
- 15 3. Una película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 que comprende además un znLLDPE, preferentemente presente en una capa externa (A), más preferentemente tanto en la capa externa (A) como en la capa interna (C).
- 20 4. Una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un LLDPE unimodal y un LLDPE multimodal, preferentemente presente en una capa externa (A), más preferentemente en ambas capas externa e interna.
- 25 5. Una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un mLLDPE unimodal y un znLLDPE multimodal, preferentemente presente en la capa externa (A), más preferentemente en ambas capas externa (A) e interna (C).
- 30 6. Una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un polímero de acrilato de alquil etileno, preferentemente un polímero de acrilato de butil etileno, preferentemente presente en la capa central (B).
- 35 7. Una película que tiene solamente tres capas en la que las capas externa (A) e interna (C) consisten esencialmente en mLLDPE unimodal y znLLDPE multimodal y la capa central (B) consiste esencialmente en un copolímero de acrilato de etileno.
- 40 8. Una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7 en la que las capas externa (A) e interna (C) tienen composiciones idénticas.
- 45 9. Una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en la que la capa externa (A) y, si está presente, la capa interna (C) cada una forma del 5 al 35 %, preferentemente del 10 al 35 %, más preferentemente del 15 al 25 % del espesor de la película, con la capa central que forma el espesor restante, preferentemente del 30 al 70 %, más preferentemente del 50 al 70 %.
- 50 10. Una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por ejemplo, tiene un espesor de 10 a 250 µm, preferentemente de 20 a 200 µm, más preferentemente de 30 a 175 µm, que comprende una resistencia a la perforación de al menos 120 N (norma ASTM D5748) y/o una deformación a la perforación de al menos 50 mm (norma ASTM D 5748) y/o una energía de perforación de al menos 5J (norma ASTM D 5748).
- 55 11. Una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende una elasticidad de al menos 10 N y/o unas propiedades de módulo secante al 1 % (norma ASTM D882) en la dirección transversal de al menos 70 MPa y/o una fuerza de sujeción de al menos 6 N.
12. Una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es una película soplada, especialmente una película coextruida soplada.
13. Un proceso para la preparación de una película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la coextrusión de
- 60 A) una composición que comprende al menos un polímero de LLDPE producido con un catalizador de sitio único para formar una capa externa; y  
B) una composición que comprende un copolímero de acrilato de etileno para formar una capa central;  
C) una composición para formar la capa (C).
- 65 14. Un artículo empaquetado usando una película de acuerdo con la reivindicación 1 a 12 o una capucha estirable formada a partir de una película de acuerdo con la reivindicación 1 a 12.

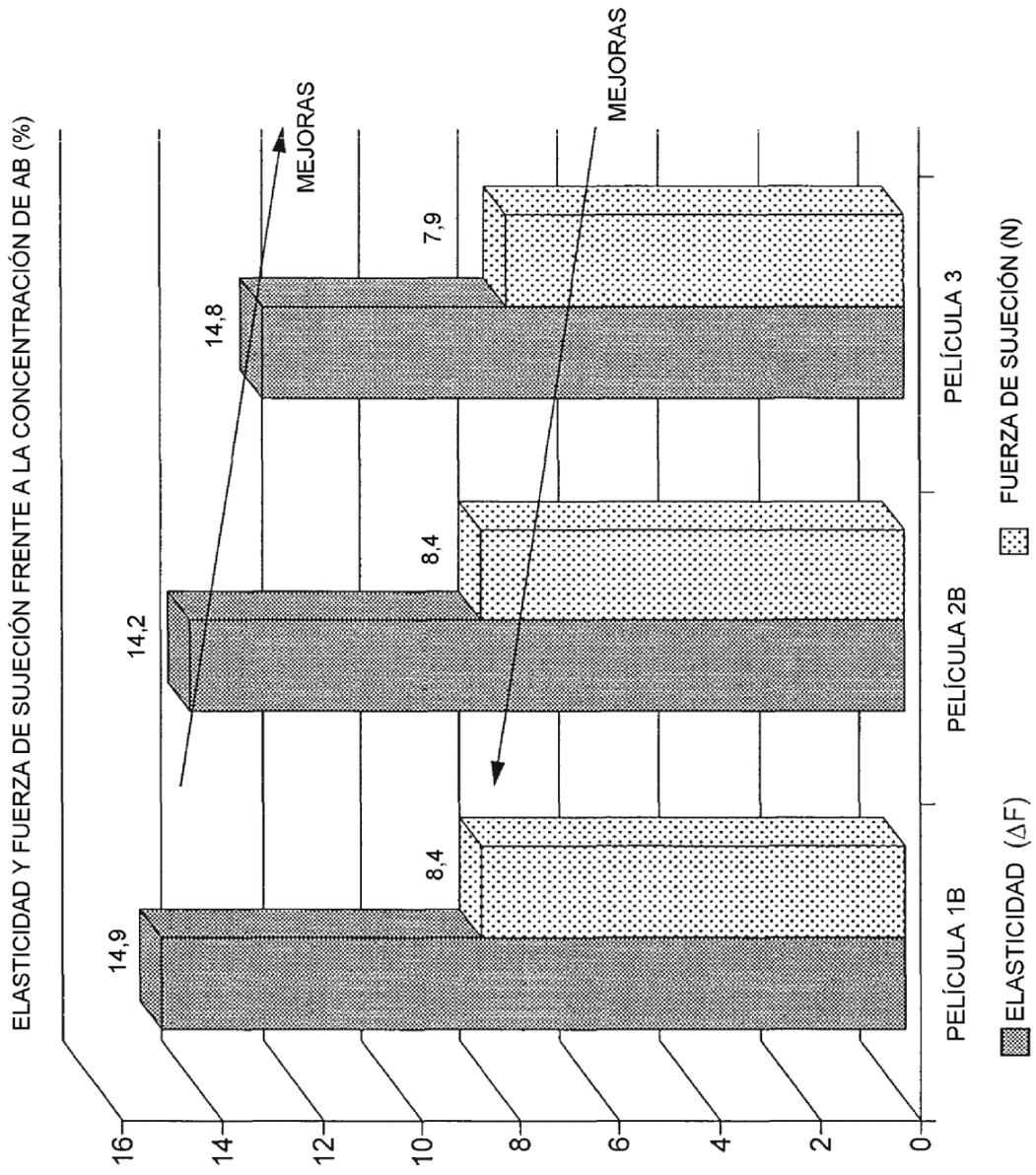


FIGURA 1

PROPIEDADES CLAVE DEL CAPUCHÓN ESTIRABLE FREENTE A LA CONCENTRACIÓN DE AB

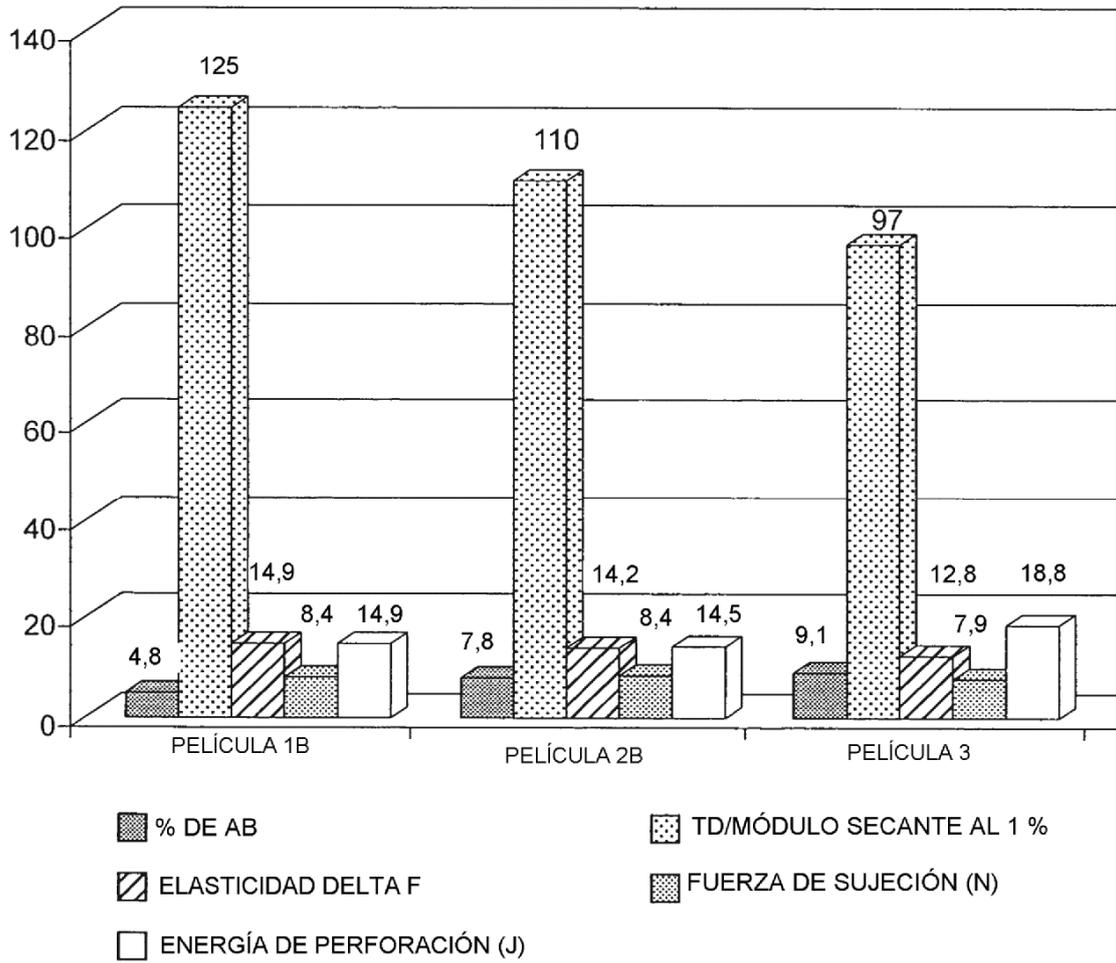


FIGURA 2